

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/054023 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08B 15/06**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04266

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. November 2002 (20.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 62 791.2 20. Dezember 2001 (20.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LOTH, Fritz** [DE/DE]; Mahlower Strasse 211, 14513 Teltow (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE CARBAMATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSECARBAMAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cellulose carbamate by reacting cellulose with urea. The novel method permits a homogeneous temperature distribution in the reaction mixture, without the need for large quantities of suspending agents to be added as heat-transfer media. According to the inventive method, the heat transfer to the reaction mixture is achieved by heating cellulose in the presence of melted or dissolved urea, with the aid of electromagnetic radiation. Methods of this type are used for the production of fibres, films, beads, sponges and other cellulose-based moulded bodies.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff. Das neue Verfahren ermöglicht eine homogene Temperaturverteilung in der Reaktionsmischung, ohne dass große Mengen an Suspensionsmedien als Wärmeüberträger zugegeben werden müssen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Wärmeübertragung auf die Reaktionsmischung dadurch bewirkt, dass Cellulose in Gegenwart von geschmolzenem oder gelöstem Harnstoff mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung erhitzt wird. Derartige Verfahren werden zur Herstellung von Fasern, Folien, Perlen, Schwämmen und anderen Formkörpern auf Cellulosebasis verwendet.



WO 03/054023 A1

5

Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat

10

15

Beschreibung

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff.

25

Die meisten Verfahren aus dem Stand der Technik zur Herstellung von Cellulosecarbamat basieren darauf, dass Cellulose in geeigneter Weise aktiviert und anschließend in Gegenwart von Harnstoff auf Temperaturen über 130 °C erhitzt wird. Bei diesen Temperaturen schmilzt Harnstoff (Schmelzpunkt 132,7 °C) unter Zersetzung zu Isocyansäure und Ammoniak. Die gebildete Isocyansäure reagiert mit den freien Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung des entsprechenden unsubstituierten Cellulosecarbamats (Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 161 ff).

30

2.

Die US 2129708 und die US 2134825 offenbaren die Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff in der Hitze. Es wird beschrieben, dass man durch Tränken von Cellulose mit Harnstoff enthaltender Alkalilauge, Abpressen von überschüssiger Flüssigkeit, Trocknen und Erhitzen der harnstoffhaltigen Cellulose auf Temperaturen zwischen 120 und 300 °C sowie Auswaschen der Nebenprodukte alkalilösliches Cellulosecarbamat erhalten kann. Das trockene Erhitzen in einem konventionellen Ofen hat den erheblichen Nachteil, dass die Wärmeübertragung von der Reaktorwand zu einer uneinheitlichen Temperaturverteilung in der Reaktionsmischung führt, weil Cellulose ein schlechter Wärmeleiter ist. Dadurch ergeben sich lange Reaktionszeiten, ein hoher Energieeinsatz und durch lokale Überhitzungen an der Oberfläche der Reaktionsmischung Ungleichmäßigkeiten im Reaktionsprodukt, die sich nachteilig auf die Qualität des Cellulosecarbamats auswirken. Eine vollständige Auflösung des Cellulosecarbamats ist nämlich nur dann möglich, wenn Substitutionsgrade von 0,2 und größer, eine gleichmäßige Verteilung der Substituenten und eine möglichst geringe Vernetzung vorliegen.

In der DE 19835688 und in der DE 19635707 wird aktivierte Cellulose in überschüssigem geschmolzenem Harnstoff erhitzt, wodurch das Problem der lokalen Überhitzung vermieden wird. Allerdings wird durch die großen Mengen Harnstoff (3- bis 50-fache Menge Harnstoff bezogen auf das Gewicht der Cellulose) die notwendige Entfernung und Rückgewinnung des überschüssigen Harnstoffs erschwert.

In der DE 4242437 und in der DE 4417140 wird die Verwendung von mit Wasser azeotrope Gemische bildenden organischen Lösungsmitteln als Suspensionsmedium sowie zur Entfernung von

anhaftendem Wasser beschrieben. Dadurch werden zwar Verbesserungen hinsichtlich der Wärmeübertragung erzielt, doch ist der Umgang mit großen Mengen dieser brennbaren und gesundheitsschädlichen Lösungsmittel, beispielsweise der 23-fachen Menge Toluol bezogen auf das Gewicht der Cellulose oder der 22-fachen Menge Xylol, die Entfernung aus der Reaktionsmischung und die Rückgewinnung problematisch.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile nach dem Stand der Technik zu überwinden und ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat zu finden, das technisch einfach und unter ökonomischen Gesichtspunkten vorteilhaft ist.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 in Verbindung mit seinen kennzeichnenden Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat aus Cellulose und Harnstoff, bei dem Cellulose in Gegenwart von gelöstem oder geschmolzenem Harnstoff mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz von 100 MHz bis 100 GHz (Mikrowellen-Bereich) 2 Minuten bis 3 Stunden auf Temperaturen zwischen 100 und 250 °C erhitzt wird.

Dieses Verfahren löst die erfindungsgemäße Aufgabe durch eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Reaktionsmischung während der thermischen Behandlung der Cellulose-Harnstoff-Mischung.

Gegenüber dem Erhitzen in konventionellen Öfen oder Reaktoren in Gegenwart großer Mengen an Suspensionsmedien als Wärmeüberträgern, wie organischen Lösungsmitteln oder Harnstoffüberschuss, bzw. gegenüber dem trockenen Erhitzen hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass die Reaktionstemperatur in kurzer Zeit erreicht wird. Außerdem ist die Energieverteilung in der Reaktionsmischung durch den in der Cellulose gleichmäßig verteilten Harnstoff, der durch die einige Zentimeter tief eindringenden Mikrowellen angeregt wird, nahezu homogen. Dadurch wird auch bei trocken erscheinenden, nahezu flüssigkeitsfreien Reaktionsmischungen das Problem der schlechten Wärmeübertragung, das zu einer uneinheitlichen Temperaturverteilung und damit zu einem uneinheitlichen Produkt schlechter Qualität führt, überraschend gelöst. Es genügen deutlich kürzere Reaktionszeiten um den gewünschten einheitlichen Substitutionsgrad von 0,2 bis 0,4 zu erreichen. Gegenüber den Verfahren, die das Problem der Wärmeübertragung durch Zugabe von großen Mengen an Suspensionsmedien umgehen, ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Energieausnutzung deutlich günstiger, da neben den Reaktionspartnern nicht zusätzlich die Suspensionsmittel erhitzt werden müssen.

Als Cellulose können Holzzellstoffe, Baumwoll-Linters oder auch Regeneratcellulose in den unterschiedlichen Aufmachungen und Handelsformen eingesetzt werden. Der Polymerisationsgrad der Cellulose kann in weiten Grenzen variiert werden. Bevorzugt werden jedoch Chemiezellstoffe oder Linters mit Polymerisationsgraden zwischen 300 und 800.

Zur innigen Vermischung (Imprägnierung) mit dem Harnstoff wird die Cellulose mit einer 40 bis 60 Gewichtsprozent (Gew.%) Harnstoff enthaltenden Lösung behandelt. Durch Ab-

saugen, Abpressen oder Abschleudern wird überschüssige Harnstofflösung abgetrennt. Die Reaktionsmischung wird dann in einem konventionellen Ofen oder bereits in einem Mikrowellenofen getrocknet, um Wasserreste zu entfernen, die bei der Umsetzung zu Cellulosecarbamat stören.

Entscheidend für eine möglichst gute Absorption der Mikrowellenstrahlung und eine problemlose und gleichmäßige Umsetzung ist, dass der Harnstoff in gelöster oder geschmolzener Form vorliegt. Aus diesem Grund hat es sich als vorteilhaft erwiesen, an einer beliebigen Stelle des Verfahrens aber vor der Mikrowellenbestrahlung geringe Mengen eines inerten hochsiedenden Lösungsmittels für Harnstoff zuzusetzen. Das Lösungsmittel kann entweder bereits der Tauchlösung zur Imprägnierung der Cellulose zugesetzt werden oder nach der Imprägnierung und vor oder nach dem Trocknen zur Entfernung des Wassers in die abgepresste oder abgesaugte Reaktionsmischung eingearbeitet werden.

In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur können 2 Minuten ausreichen oder bis zu 3 Stunden erforderlich sein bis der gewünschte Substitutionsgrad von 0,2 bis 0,4 erreicht ist. Die Bestrahlungszeiten liegen üblicherweise bei 5 Minuten bis 30 Minuten. Der sinnvoll nutzbare Temperaturbereich wird nach oben durch die Zersetzung der Cellulose ab ca. 300 °C und nach unten durch die für diese Reaktion benötigte Menge Isocyansäure, die ab ca. 100 °C aus Harnstoff entsteht, begrenzt.

Nach der Umsetzung werden in der Regel beigefarbene oder leicht bräunliche Produkte erhalten, die nach dem Auswaschen, z. B. mit heißem Wasser, nahezu weiß oder hellbeige sind und sich direkt oder nach Trocknung in kalter 6- bis

10-%iger Natronlauge klar lösen. Aus diesen Lösungen lassen sich durch entsprechende Verformung und Ausfällung bzw. Regenerierung der Cellulose Fasern, Folien, Perlen, Schwämme oder anderen Formkörpern herstellen.

5

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Umsetzung bei 130 bis 220 °C durchgeführt. In diesem Temperaturbereich ist das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zur Entstehung von unerwünschten Neben- und Zersetzungsprodukten günstig.

10

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Lösungsmittel für Harnstoff 1-Methyl-2-pyrrolidon und/oder Polyethylenglykol verwendet. Diese Lösungsmittel bringen den Harnstoff in eine durch Mikrowellen anregbare Form und sorgen für eine gleichmäßige Verteilung der Wärmeenergie innerhalb der Reaktionsmischung.

15

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Lösungsmittel in einer Menge von 10 bis 100 Gew.% bezogen auf Cellulose verwendet. Diese Mengen sind so gering, dass die Reaktionsmischung trocken erscheint, da das Lösungsmittel von der voluminösen Cellulose absorbiert wird. Diese sparsame Verwendung von Lösungsmitteln ist unter ökonomischen wie unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaft.

20

25

Statt organischer Lösungsmittel kann auch überschüssiger, d.h. für die eigentliche Umsetzung nicht benötigter, geschmolzener Harnstoff verwendet werden, um die Absorption der Mikrowellenstrahlung zu verbessern.

30

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Mikrowellenstrahlung der Frequenz 915 MHz oder 2,45 GHz verwendet, wobei das erfindungsgemäße Verfahren jedoch nicht auf diese Frequenzen beschränkt sein soll. Diese Frequenzen werden für industrielle und medizinische Anwendungen verwendet, so dass eine Vielzahl von Magnetronen zur Erzeugung der gewünschten Mikrowellenstrahlung auf dem Markt erhältlich ist.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 0,5 bis 5,0 Mol Harnstoff, vorzugsweise 1,0 bis 3,0 Mol, pro Mol Anhydroglukoseeinheit (AGE) eingesetzt. Mit dieser Harnstoffmenge wird ein Substitutionsgrad von 0,2 bis 0,4 erreicht.

Zur Herstellung von klar und vollständig in Natronlauge löslichem Cellulosecarbamat wird bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens chemisch aktivierte Cellulose verwendet. Die Aktivierung erfolgt durch eine Vorbehandlung der Cellulose mit konzentrierter wässriger Alkalilauge und Auswaschen von überschüssigem Alkali oder durch eine Vorbehandlung mit verdünnter wässrig-alkoholischer Alkalilauge oder verdünnter wässriger Alkalilauge oder wässrigem oder flüssigem Ammoniak. Durch Alkalilauge oder Ammoniak werden die kristallinen Bereiche der Cellulose aufgeweitet. So kann eine noch homogenere Verteilung des Harnstoffs in der Cellulose erreicht werden. Aktivieren und Imprägnieren können nacheinander in zwei Verfahrensschritten erfolgen durch Vermischen der aktivierten Cellulose mit gelöstem Harnstoff oder in einem Schritt durch Zugabe von Harnstoff zur Aktivierungslösung.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion in Gegenwart einer Base, vorzugsweise 0,25 bis 1 Mol-Äquivalenten Alkalihydroxid bezogen auf 1 Mol AGE, durchgeführt. In Gegenwart von Base verläuft die Zersetzung von Harnstoff zu Isocyansäure und Ammoniak beschleunigt. Dadurch ist es möglich die Umsetzung zu Cellulosecarbamat bei milderer Bedingungen durchzuführen, um - bei geringeren Energiekosten - die Bildung von unerwünschten Neben- und Abbauprodukten zu minimieren.

Bei einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Mischung aus Cellulose, geschmolzenem oder gelöstem Harnstoff und ggf. einer Base kontinuierlich durch einen Mikrowellenofen oder mehrere Mikrowellenmodule transportiert und dabei mit Mikrowellen bestrahlt. Bei dieser kontinuierlichen Prozessführung entfallen die Unterbrechungen für Be- und Entladen des Reaktors. Dadurch ergeben sich geringere Produktionskosten, da die Maschinen- bzw. Anlagenlaufzeiten erhöht werden können.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der Cellulose in unzerkleinerter Form, z.B. in Plattenform oder als Endlosbahn, verwendet wird. Da die gleichmäßige Wärmeübertragung nicht über Suspensionsmedien erfolgt, sondern durch die Mikrowellen-Anregung sichergestellt ist, kann der Verfahrensschritt der Zerkleinerung der in Plattenform oder als Endlosbahn angelieferten Cellulose eingespart werden.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der bei der Umsetzung frei werdende Ammoniak aus dem Reaktionsraum entfernt. Dies geschieht durch Absaugen mittels Unterdruck oder Austreiben mit einem Luft-

oder Inertgasstrom. Die Umsetzung zu Cellulosecarbamat wird durch die Entfernung des Reaktionsprodukts Ammoniak aus dem Reaktionsgleichgewicht begünstigt.

- 5 Anhand der nachfolgend aufgeführten Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden, ohne sie auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1:

10

17,8 g (0,1 Mol) gemahlener Fichtensulfitzellstoff (Wassergehalt 9 %, DP_{Cuoxam} 650) werden in einem Knetter mit einer Lösung aus 50 ml 8-%iger Natronlauge und 20 g (0,3 Mol) Harnstoff übergossen. Nach 30 Minuten wird die homogene Masse herausgenommen und bei 60 °C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

15

Jeweils 10 g der trockenen Reaktionsmischung werden in einen Glas-Rundkolben überführt und mit

20

- a) 50 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon
- b) 50 ml Polyethylenglykol (PEG 400)
- c) 50 g Harnstoff

25

versetzt. Die Reaktionsmischungen werden in einem Mikrowellenofen innerhalb von 2 Minuten auf 180 °C erhitzt, 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf ca. 50 °C abgekühlt. Im Fall c) wird der überschüssige Harnstoff in Gegenwart der eigentlichen Reaktionsmischung zunächst aufgeschmolzen und dann erst die gesamte Probe im Mikrowellenofen unter Rühren erhitzt. Die Produkte werden mit Wasser aufgenommen und auf einer Fritte mit ca. 80 °C heißem Wasser 5 mal gewaschen. Nach dem Absaugen werden die Produkte im Umlufttrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Es werden in allen Fällen fast weiße Cellulosecarbamate er-

30

halten, die sich in 10-%iger Natronlauge bei -5 °C klar und vollständig lösen.

Beispiel 2:

5 35,6 g (0,2 Mol) gemahlener Fichtensulfitzellstoff (Wassergehalt 9 %, DP_{Cuoxam} 650) werden in 400 ml 4-%iger Natronlauge, die 120 g Harnstoff enthält, suspendiert und nach 1 Stunde auf einer Zentrifuge abgeschleudert. Dabei nimmt
10 die Cellulose 75 g (22,5 g = 0,375 Mol Harnstoff) Flüssigkeit auf. Von der mit alkalischer Harnstofflösung imprägnierten Cellulose werden jeweils 50 g in einem Knetter mit

- a) 5 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon
- b) 5 ml Polyethylenglykol (PEG 200) vermischt

15 und anschließend im Umlufttrockenschrank bei 80 °C getrocknet. Die trockenen Proben werden in einer Schichtdicke von etwa 1 cm ohne zu rühren im Mikrowellenofen jeweils 2 Stunden auf 140 °C erhitzt und anschließend zunächst mit
20 heißem Wasser und dann mit Ethanol gewaschen. Es werden leicht gelbliche Cellulosecarbamate erhalten, die klar und vollständig in 10-%iger Natronlauge bei -5 °C löslich sind.

Beispiel 3:

25 Analog Beispiel 2 wird Zellstoff mit alkalischer Harnstoff-Lösung imprägniert und zentrifugiert. Anschließend werden 50 g der ungetrockneten Reaktionsmischung als ca. 2 cm dicke Schicht auf einer Glasschale in den Mikrowellenofen überführt, innerhalb von 1 Minute auf 100 °C und dann mit
30 einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C/Minute bis auf 140 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten wird die

Probe abgekühlt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Es wird ein schwach gelb verfärbtes Cellulosecarbamat erhalten, das sich vollständig in 10-%iger Natronlauge bei - 5 °C löst.

5

Beispiel 4:

8,8 g einer lufttrockenen Zellstoffplatte (10 cm x 10 cm) werden in einer zuvor hergestellten Lösung aus 96 ml Wasser, 4 g Natriumhydroxid, 20 ml 1-Methyl-2-pyrrolidon und 35 g Harnstoff 5 Minuten getaucht. Dann wird überschüssige Lösung abgepresst, wobei die Cellulose 18,0 g Flüssigkeit aufnimmt (ca. 4,2 g Harnstoff und 2,4 g 1-Methyl-2-pyrrolidon). Die Platte wird zunächst im Umluft-trockenschrank bei 60 °C getrocknet und anschließend im Mikrowellenofen 30 Minuten auf 150 °C erhitzt. Danach wird die Platte mit einem Mischer in Wasser aufgeschlagen, mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Es wird ein leicht gelblich verfärbtes Cellulosecarbamat erhalten, das sich vollständig in 10-prozentiger Natronlauge bei - 5°C löst.

Beispiel 5:

100 g gemahlener Fichtensulfitzellstoff werden in 500 g 20-prozentiger Natronlauge getränkt. Nach 15 Minuten wird überschüssige Natronlauge abgepresst, der Presskuchen zerkleinert, in 3 l Wasser suspendiert und durch Zentrifugieren überschüssige Flüssigkeit abgetrennt. 100 g des Filterkuchens, der 25 % Cellulose und 2,5 % Natriumhydroxid (0,4 Mol Natriumhydroxid/1 Mol AGE) enthält werden in einem Mischer mit 10,2 g Harnstoff (1,1 Mol/1 Mol AGE) und 10 ml

5 Polyethylenglykol (PEG 400) homogen vermischt und anschließend bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Die getrocknete Probe wird in einer Schichtdicke von 2 cm auf einer Teflonplatte im Mikrowellenofen unter Stickstoff-Spülung 3 Minuten auf 220 °C erhitzt. Danach wird die Probe zunächst mit heißem Wasser und mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet. Es wird ein helles, leicht gelbliches Cellulosecarbamat erhalten, das sich bei -5 °C klar und vollständig in 10-prozentiger Natronlauge löst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff, dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose in Gegenwart von geschmolzenem oder gelöstem Harnstoff mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz von 100 MHz bis 100 GHz (Mikrowellen-Bereich) 2 Minuten bis 3 Stunden auf Temperaturen zwischen 100 und 250 °C erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei 130 bis 220 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel für Harnstoff 1-Methyl-pyrrolidon und/oder Polyethylenglykol verwendet werden/wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass 10 bis 100 Gew.% Lösungsmittel bezogen auf Cellulose verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart von überschüssigem geschmolzenen Harnstoff durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Mikrowellenstrahlung der Frequenz 915 MHz oder 2,45 GHz verwendet wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass 0,5 bis 5 Mol-Äquivalente Harnstoff pro Mol Anhydroglucoseeinheit eingesetzt werden.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 3 Mol-Äquivalente Harnstoff pro Mol Anhydroglucoseeinheit eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8,
10 dadurch gekennzeichnet, dass chemisch aktivierte Cellulose verwendet wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Gegenwart ei-
15 ner Base durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass als Base 0,2 bis 1,0 Mol-Äquivalente Alkalihydroxid pro Mol Anhydroglucoseeinheit verwendet werden.

20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Cellulose und geschmolzenem oder gelösten Harnstoff und ggf. einer Base kontinuierlich durch einen Mikrowellenofen oder durch meh-
25 rere Mikrowellenmodule transportiert und dabei mit Mikrowellen bestrahlt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose in unzerkleinerter Form verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass Cellulose in Plattenform oder
5 als Endlosbahn verwendet wird.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
14,
dadurch gekennzeichnet, dass frei werdender Ammoniak aus
dem Reaktionsraum entfernt wird.

10 16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniak mittels Unterdruck
abgesaugt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,
dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniak mit einem Luft- oder
15 Inertgasstrom ausgetrieben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/DE 02/04266

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08B15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 35 246 A (INSTYTUT WLOKIEN CHEMICZNYCH) 6 March 1997 (1997-03-06) claims ---	1-17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-130396 XP002237689 & RO 98 927 A (INST CERC TEXTILE BUCURESTI), 30 May 1990 (1990-05-30) abstract --- -/--	1,10, 12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 April 2003

Date of mailing of the international search report

08/05/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/DE 02/04266

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; retrieved from STN Database accession no. 83:81113 XP002237688 abstract & JP 50 025874 A (TAMAKI MASATOSHI) 18 March 1975 (1975-03-18) -----	1,6,13, 14
A	DE 198 35 688 A (SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH) 10 February 2000 (2000-02-10) cited in the application claims -----	1-17
A	DE 42 42 437 A (ZIMMER AG) 23 June 1994 (1994-06-23) cited in the application claims -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal

Application No

PCT/DE 02/04266

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19635246	A	06-03-1997	PL 310288 A1	17-03-1997
			DE 19635246 A1	06-03-1997
			FI 963466 A	05-03-1997
			SK 111796 A3	07-05-1997
RO 98927	A		NONE	
JP 50025874	A	18-03-1975	JP 958622 C	14-06-1979
			JP 53030832 B	29-08-1978
DE 19835688	A	10-02-2000	DE 19835688 A1	10-02-2000
			AT 226597 T	15-11-2002
			CN 1318072 T	17-10-2001
			DE 59903189 D1	28-11-2002
			WO 0008060 A1	17-02-2000
			EP 1100831 A1	23-05-2001
			ES 2183596 T3	16-03-2003
DE 4242437	A	23-06-1994	DE 4417140 A1	23-11-1995
			DE 4242437 A1	23-06-1994
			AT 402502 B	25-06-1997
			AT 210093 A	15-10-1996
			PL 301482 A1	27-06-1994
			US 5378827 A	03-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE 02/04266

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B15/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 35 246 A (INSTYTUT WLOKIEN CHEMICZNYCH) 6. März 1997 (1997-03-06) Ansprüche ---	1-17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199118 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1991-130396 XP002237689 & RO 98 927 A (INST CERC TEXTILE BUCURESTI), 30. Mai 1990 (1990-05-30) Zusammenfassung --- -/--	1,10, 12-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016


Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; retrieved from STN Database accession no. 83:81113 XP002237688 Zusammenfassung & JP 50 025874 A (TAMAKI MASATOSHI) 18. März 1975 (1975-03-18) ----</p>	1,6,13, 14
A	<p>DE 198 35 688 A (SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH) 10. Februar 2000 (2000-02-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----</p>	1-17
A	<p>DE 42 42 437 A (ZIMMER AG) 23. Juni 1994 (1994-06-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----</p>	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen  zur selben Patentfamilie gehören

Internat. s Aktenzeichen

PCT/DE 02/04266

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19635246 A	06-03-1997	PL 310288 A1 DE 19635246 A1 FI 963466 A SK 111796 A3	17-03-1997 06-03-1997 05-03-1997 07-05-1997
RO 98927 A		KEINE	
JP 50025874 A	18-03-1975	JP 958622 C JP 53030832 B	14-06-1979 29-08-1978
DE 19835688 A	10-02-2000	DE 19835688 A1 AT 226597 T CN 1318072 T DE 59903189 D1 WO 0008060 A1 EP 1100831 A1 ES 2183596 T3	10-02-2000 15-11-2002 17-10-2001 28-11-2002 17-02-2000 23-05-2001 16-03-2003
DE 4242437 A	23-06-1994	DE 4417140 A1 DE 4242437 A1 AT 402502 B AT 210093 A PL 301482 A1 US 5378827 A	23-11-1995 23-06-1994 25-06-1997 15-10-1996 27-06-1994 03-01-1995